ÜBER DEN

FORMYLGLUTACONSÄUREESTER.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT

AM 21. JULI 1902

VON

PAUL HESSE

AUS BRESLAU.

WÜRZBURG.

C. J. BECKER'S UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI.

1902.

MEINEN

TEUREN ELTERN

IN

LIEBE UND DANKBARKEIT

GEWIDMET.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549805_0147

Nachstehende Untersuchungen wurden auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. W. Wislicenus im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, wenn ich auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. **W. Wislicenus**

für die Überlassung der Themata, sowie die mir bei der Ausführung der Arbeiten freundlich gewährte Unterstützung und das in so reichem Masse bezeugte Wohlwollen meinen herzlichsten Dank ausspreche.

Einleitung.

Eine von *W. Bindemann* im chemischen Laboratorium der Universität Würzburg ausgeführte Arbeit über den Formylessigester (Dissertation Würzburg 1898) hatte unter anderen Resultaten ergeben, dass sich dieser Ester leicht nach folgender Gleichung condensiert

2. $CH(OH):CH.COOC_2H_5 =$

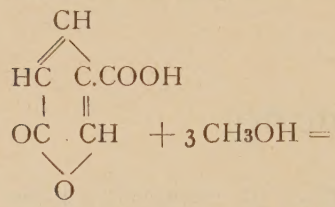
$$COOC_2H_5.CH:CH.\underset{\displaystyle CHOH.}{\overset{\displaystyle \|}{C}}.COOC_2H_5$$

Das Condensationsprodukt ist der Formylglutaconsäureaethylester, eine bis dahin noch unbekannte Substanz. Den entsprechenden Methylester hatte *von Pechmann* schon früher erhalten.[1]) Er hatte die Natriumverbindung des Formylessigesters mit conc. Schwefelsäure behandelt und dabei die Cumalinsäure erhalten.

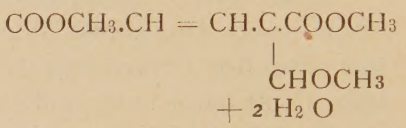
$$2.\quad \begin{array}{l} CHONa \\ \| \\ CH \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + H_2SO_4 = \begin{array}{l} \quad\quad\quad CH \\ \quad\quad\quad /\!/ \backslash \\ HC \quad C.COOH \\ | \quad \| \\ OC \quad CH \\ \quad\quad\quad \backslash / \\ \quad\quad\quad O \end{array} + Na_2SO_4 + 2\,C_2H_5OH.$$

[1]) Annalen der Chemie 273, 174. (1893.)

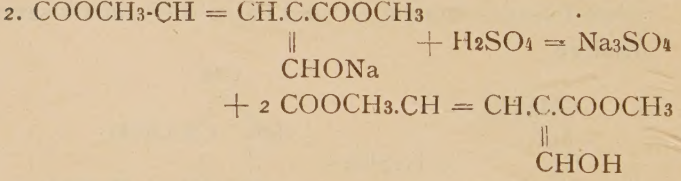
Diese gab dann beim Behandeln mit Methylalcohol unter Aufspaltung des Ringes den Oxymethylenglutaconsäuretrimethylester.



$$+ 3\,CH_3OH =$$



Dieser wird fein gepulvert und mit Wasser und 10%iger Natronlauge übergossen, dabei entsteht das Natriumsalz des Oxymethylenglutaconsäuredimethylesters. Dasselbe muss sofort verarbeitet werden, da es sehr leicht zersetzlich ist. Zu diesem Zwecke löst man das Salz in Wasser und zersetzt es mit verdünnter Schwefelsäure. Allmählich scheiden sich weisse Nadeln ab, die sich durch Schmelzpunkt und Analyse als Oxymethylenglutaconsäuredimethylester erweisen.



Bei der näheren Untersuchung hatte *Bindemann* beobachtet, dass der gewöhnliche Formylglutaconsäureester, der eine krystallisierte Substanz ist, sich leicht verändert, indem er zu einem zähen Oel mit

roter Eisenchloridreaction zerfliesst. Im Hinblick auf die von *W. Wislicenus* und mehreren Mitarbeitern genauer untersuchten Isomerieerscheinungen beim Formylphenylessigester[1]) musste sich die Vermutung aufdrängen, dass es sich hier um analoge Vorgänge handle, die für die Aufklärung des Tautomerieproblems von einiger Bedeutung sein konnten. Auf die Veranlassung von *W. Wislicenus* habe ich mich mit der näheren Untersuchung des Formylglutaconsäureesters beschäftigt und bei dieser Gelegenheit auch das Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Formylglutaconsäureester aufgenommen, welches von *Bindemann* nicht ganz beendet worden war.

---

[1]) W. Wislicenus und K. Börner Dissertation Würzburg (1899).

Allgemeiner Teil.

Das wesentliche Resultat des ersten Teils der vorliegenden Arbeit ist der Nachweis, dass die Veränderung die der Formylglutaconsäureester beim Stehen erleidet, in der That eine Isomerisation ist, ähnlich wie dies vom Formylphenylessigester bereits bekannt ist. Diese Umwandlung erfolgt nicht nur beim Stehen von selbst, sondern auch in gelöstem Zustand und zwar je nach der Natur des Lösungsmittels mit verschiedener Geschwindigkeit. Während sich der Formylglutaconsäureester in Benzol jahrelang hält, und beim Abdunsten desselben wieder als krystallinischer Rückstand hinterbleibt, verändert sich beispielsweise seine methylalcoholische oder aetherische Lösung ziemlich rasch. Man kann dies leicht constatieren, indem nach wenigen Tagen bei ersterer die blauviolette Eisenchloridreaction gänzlich verschwunden ist, während bei letzterer die Farbe in kirschrot ungeschlagen ist.

Die Isomeriesation ist durch mehrere Umstände compliciert.

Wenn man dem gewöhnlichen oder α-Formyl glutaconsäureester die Formel

$$COOC_2H_5.CH = CH.C.COOC_2H_5$$
$$\|$$
$$CHOH$$

giebt, was sich durch das Auftreten einer intensiven blauvioletten Eisenchloridreaction und durch die Analogie mit dem Formylphenylessigester wohl begründen lässt, so kann die Isomerisation eine sehr mannigfaltige sein.

Einmal kann zu dieser Enolform eine Aldoform gehören

$$COOC_2H_5.CH_2.CH = C-COOC_2H_5$$
$$|$$
$$CHO$$

von der es wegen der Doppelbindung zwei geometrisch isomere Configurationen geben müsste

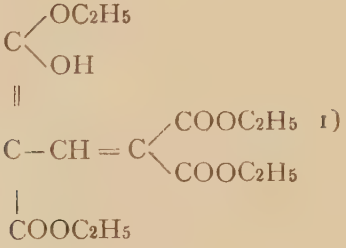
$$COOC_2H_5.CH_2.C.H \qquad COOC_2H_5.CH_2.CH$$
$$\|\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\|$$
$$CHO.C.COOC_2H_5 \qquad COC_2H_5.C.CHO$$

Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, dass diese Aldoform sich in anderer Weise enolisiert

$$\begin{array}{l} \quad\quad OC_2H_5 \\ C \\ \quad\quad OH \\ \| \\ CH-CH-C-COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad CHO \end{array}$$

Man kann dies namentlich deshalb nicht von der Hand weisen, weil der Dicarboxyglutaconsäureester

höchst wahrscheinlich in ganz ähnlicher Weise enolisiert ist.



In guter Uebereinstimmung würde damit die Thatsache stehen, dass auch die zweite β-Form des Formylglutaconsäureesters eine Eisenchloridreaction zeigt, die im Gegensatz zu der blauvioletten der α-Form, roth ist.

Es können also zwei Enolformen existieren, von denen die eine eigenthümlicher Weise zugleich Aldoform ist. Weiter complicieren kann sich die Sache dadurch, dass von jeder dieser Enolformen, weil sie je zwei Doppelbindungen enthalten, je 4 geometrisch isomere Configurationen möglich sind.

Ganz diesem Bilde entsprechend ist das Verhalten des Formylglutaconsäureesters. Während die gut krystallisierende α-Form, die man aus eben diesem Grunde, als eine einheitliche Substanz zu betrachten hat, bei chemischen Reactionen einheitliche und krystallisierende Derivate liefert, ist die zähölige β-Form ein experimentell äusserst schwierig zu be-

[1]) Berichte der deutsch. ch. Ges. 31. 140 (1898).

handelnder Körper, ganz so wie es complicierte Gemische schwer zu trennender Einzelsubstanzen gewöhnlich sind. Sehr auffallend zeigt sich das bei der Untersuchung darin, dass bei chemischen Reactionen meist harzig schmierige, nicht zu reinigende Derivate erhalten werden; ferner darin, dass der Körper sich bei der Rückumwandlung in die α-Form sehr eigenthümlich verhält. Man erhält manchmal (durch Alcali oder Kupferacetat) gar keine α-Form, manchmal bis zur Hälfte der theoretischen Menge, aber nie mehr zurück.

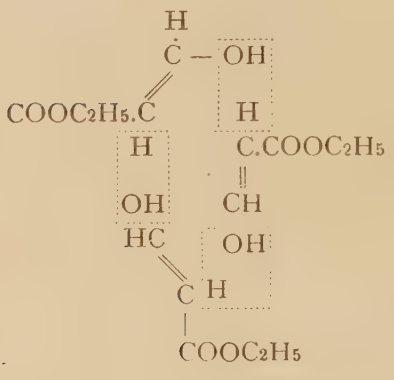
Mit Kalium- oder Natriumaethylat giebt die β-Form orange gefärbte Salze, welche an der Luft sofort schmierig werden und nicht weiter untersuchbar sind. Nur eine Veränderung der β-Form führt zu einem krystallisierten Derivat, dem Trimesinsäureester. Dieser entsteht wie aus dem experimentellen Teil hervorgeht, auf die verschiedenste Weise und gerät bei allen möglichen Reactionen dem Untersuchenden unter die Hände. Aber auch hier ist die Ausbeute nur in besonderen Ausnahmefällen quantitativ. Die Condensation ist übrigens wieder keine ganz einfache Reaction, wie aus der Gleichung hervorgeht:

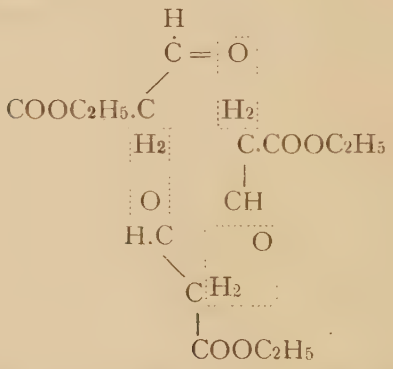
$$3\ C_{10}H_{14}O_5 = 2\ C_{15}H_{18}O_6 + 3\ H_2O.$$

Formylglutaconsäureester. — Trimesinsäureester.

Durch die Untersuchung des Formylglutaconsäureesters ist es übrigens unwahrscheinlich gewor-

den, dass der Formylessigester Trimesinsäureester nach dem Schema

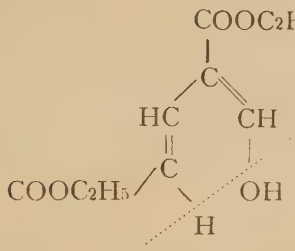




giebt. Er condensiert sich vielmehr zur α-Form des Formylglutaconsäureesters, welcher sich dann in die β-Form umwandelt. Letztere muss nach obigen Ausführungen als ein Gemisch möglicherweise ziemlich zahlreicher Configurationen betrachtet werden.

Wenn man sich die geometrisch isomeren Formeln konstruiert, worauf hier verzichtet werden soll, so bemerkt man gleich, dass nur eine unter ihnen

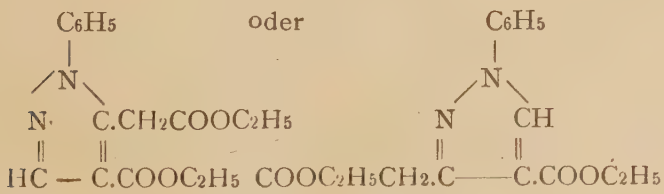
die für die Bildung des Ringes günstige Lage der Atome besitzt,



und hieraus erklärt sich auch die meist geringe Ausbeute an diesem Condensationsprodukt.

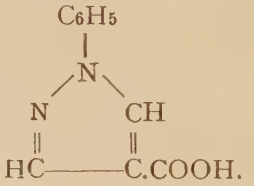
Als ein weiteres Ergebnis der Untersuchung sei noch angeführt, dass die α-Form des Formylglutaconsäuredimethylesters beim Stehenlassen weniger rasch in die β-Form übergeht, als die des Aethylesters. In Lösung dagegen ist die Geschwindigkeit der Umlagerung gerade umgekehrt. Ausserdem scheint die β-Form des Methylesters etwas einheitlicher zu sein, indem sie fast vollständig in Trimesinsäuretrimethylester übergeht, wenn man die Lösung stehen lässt.

Mit Phenylhydrazin giebt der Formylglutaconsäureester nicht wie früher angenommen wurde, ein Hydrazon, sondern ein Pyrazolderivat $C_{16}H_{18}N_2O_4$ Schmp. 88—90°.



Der Ester verhält sich also analog vielen ungesättigten Ketonen, wie z. B. Benzalacetessigester.

Bei der Verseifung dieses Dicarbonsäureesters tritt merkwürdiger Weise nicht die zugehörige Dicarbonsäure auf, sondern es entsteht die bereitts von *Knorr* und *Laubmann*,[1]) *Balbiano* und *Marchetti*[2]) sowie von *Claisen*[3]) beschriebene 1-Phenylpyrazol-4-monocarbonsäure vom Smp. 219—220°.



[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft 22,180 (1889).
[2]) Gazz. chim. 23 [i] 490 (1893).
[3]) Annalen d. Chemie 295, 319 (1897).

Experimenteller Teil.

Zur Darstellung des Formylglutaconsäureesters.

Die erste Operation ist die Darstellung der rohen Natriumverbindung des Formylessigesters,[1]) welche im Wesentlichen nach den Angaben von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann*[2]) durchgeführt wurde.

Einige kleine Abweichungen, die sich von Vorteil erwiesen, ergeben sich aus der folgenden Beschreibung.[3])

26,2 gr Natrium wurden als feiner Draht in mindestens 200 gr Natrium trockenem Aether suspendiert und hiezu eine Mischung von je 100 gr ganz reinem Ameisen- und Essigsäureaethylester langsam hinzugefügt. Der Kolben, in welchem die Reaction vor sich ging, stand in einem Kältegemisch. Das Zutropfen der Ester war so eingerichtet, dass

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft XX. 2931 (1887).
[2]) Annalen d. Chemie 316. S. 27. (1901).
[3]) Dissertation von W. Bindemann, Würzburg 1898. S. 18.

für die obige Menge etwa 12 Stunden nötig waren. Beide Massregeln sind notwendig um eine all zu heftige Einwirkung zu vermeiden. Darnach wurde die Mischung über Nacht sich selbst überlassen und das Kältegemisch nicht mehr erneuert. Am folgenden Tage war alles Natrium verschwunden und die Masse in einen Brei von Natriumverbindung verwandelt. Das Abfiltrieren geschieht am Besten mit Hilfe der *Loewen*'schen Filterpresse. Bei Anwendung der gewöhnlichen Saugvorrichtung, verstopfen sich die Filter sehr rasch, infolge des Verdunstens des Aethers.

Die Ausbeute an festem Natriumformylessigester, welcher nach früheren Angaben niemals ganz rein ist, betrug in der Regel etwa 120 gr. Derselbe lässt sich nur in ganz trockenem Zustand und nicht länger als einige Tage aufbewahren. Er wird daher am besten sofort auf Formylglutaconsäureaethylester verarbeitet. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen.

1. 10 gr des rohen Natriumformylessigesters wurden im Scheidetrichter mit Benzol[1]) und überschüssiger verdünnter Schwefelsäure geschüttet, bis Lösung eingetreten war. Der in Freiheit gesetzte Formylessigester condensiert sich rasch zu Formylglutaconsäureester, welcher in dem Benzol gelöst bleibt.

$$2C_5H_8O_3 = C_{10}H_{14}O_5 + H_2O$$

Die Anwendung des letzteren als Lösungsmittel an Stelle von Aether ist von wesentlichem Vorteil,

[1]) Annalen d. Chemie 316,30 (1901).

weil es geradezu ein Conservierungsmittel der krystallinischsn Form des Formylglutaconsäureesters ist, während in Aether eine teilweise Umwandlung in die ölige Form erfolgt.

Die Benzollösung wird abgehoben, mit etwas Wasser einmal gewaschen, filtriert und möglichst rasch im Luftstrom verdunstet. Es hinterbleiben dann die Crystalle des Esters in Form rhombischer Täfelchen, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 64—65° schmolzen und eine blauviolette Eisenchloridreaction zeigten.

Bindemann fand bei wiederholtem Umkrystallisieren den Smp. zu 66—67°. Er hat auch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bereits mitgeteilt.[1])

Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren meistens sehr gering (20—30% der Theorie).

2. Viel besser ist es den Umweg über die Kupferverbindung des Formylglutaconsäureesters einzuschlagen. Das Verfahren ist bereits genau geschildert,[2]) und kann deshalb hier übergangen werden. Zu erwähnen ist nur, dass die vollständige Bildung und Ausscheidung mehrere Stunden bis einen Tag in Anspruch nahm. Aus 100 gr der rohen Natriumverbindung konnten 40—60 gr der Kupferverbindung erhalten werden. Sie wird aus Benzol umkrystallisiert und lässt sich beliebig lange aufbewahren.

---

[1]) Annalen der Chemie 316,29 (1901).
[2]) Annalen der Chemie 316,31 (1901).

Aus der Kupferverbindung stellt man den Formylglutaconsäureester am besten dar, indem man sie mit verdünnter Schwefelsäure und Benzol bis zur völligen Zersetzung schüttelt, die Benzollösung durch trockene Filter filtriert und abdunstet, wobei der Ester krystallinisch hinterbleibt.

Die Ausbeute aus 5 gr der Kupferverbindung betrug 3,12 gr Ester oder 71 % der Theorie.

Darstellung des Formylglutaconsäuremethylesters.

Der erste Schritt zu dieser Synthese — die Darstellung des Natriumformylessigsäuremethylesters — geschah genau nach den Angaben von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann*.[1][2])

Aus der rohen Natriumverbindung wurden durch Ansäuern und Ausäthern nur wenig mehr als 10 % vom Ausgangsmaterial an Formylglutaconsäuredimethylester gewonnen.

Dieselbe Verbindung hatte bereits, wie erwähnt von *Pechmann* aus der Cumalinsäure dargestellt.[3]) Die Körper erwiesen sich als vollkommen identisch. Um die Ausbeute zu steigern versuchte ich auch hier den Umweg über die Kupferverbindung einzuschlagen, jedoch ohne besonderen Erfolg.

Zu diesem Zwecke wurde rohe Natriumverbindung mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und ausgeäthert; der Aether nochmals mit Wasser gewaschen und mit einer gesättigten Lösung von Kupferacetat

[1]) Bindemann Disertation S. 49. Würzburg 1898.
[2]) Annalen der Chemie 316. 39 (1901).
[3]) Annalen der Chemie 273. 174 (1893).

versetzt. Langsam schied sich die Kupferverbindung des Formylglutaconsäuredimethylesters ab. Sie ist ein schön hellgrünes Pulver. Die Ausbeute ist allerdings gering, nur etwa 15 % der angewendeten Natriumverbindung.

Da sie in allen Lösungsmitteln fast unlöslich ist, konnte sie nicht umkrystallisiert werden. Nach etwa halbstündigem Auskochen mit Methylalcohol ist sie jedoch rein, sie schmilzt zwischen 200—203°. Eine vor dem Auskochen vorgenommene Kupferbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,1682 gr Substanz ergaben 0,0294 CuO oder 0,0234 reines Cu

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_8H_9O_5)_2Cu$.	
% Cu 14,54 %	13,91

Nach dem Auskochen:

0,1767 gr Substanz ergaben 0,0325 CuO oder 0,0259 reines Cu.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_8H_9O_5)_2$ Cu	
% Cu 14,54	14,65

Die geringen Mengen die sich in siedendem Alcohol mit grünlicher Farbe lösen, zeigen eine deutliche blauviolette Eisenchloridreaction. Durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure und Aether kann man die Kupferverbindung zersetzen und erhält so den bereits oben erwähnten Formylglutaconsäuredimethylester.

Vielleicht bietet in diesem Falle das Nickelsalz einen Ersatz für die Kupferverbindung. Zersetzt man nämlich die Natriumverbindung des Formyl-

essigesters mit verdünnter Schwefelsäure und zieht mit Aether aus, so erhält man nach dem Abheben desselben, durch Schütteln mit einer wässrigen Nickelacetatlösung, einen schönen hellgrünen Niederschlag von Nickelformylglutaconsäuredimethylester. Derselbe lässt sich bequem aus Alcohol umkrystallisieren, jedoch konnte der Schmelzpunkt nicht festgestellt werden, da die Schwefelsäure ins Sieden geriet, ohne den Nickelester zum Schmelzen zu bringen.

Eine Nibestimmung ergab folgendes Resultat:
0,0522 gr Substanz ergaben 0,00699 gr reines Ni.

Berechnet:	Gefunden:
für $(C_8H_9O^5)_2Ni$	
% Ni 13,67	13,39

Eisenchloridreaction des Formylglutaconsäureesters.

Ausser der bekannten blauvioletten Eisenchloridreaction kann man mit dem freien Formylglutaconsäureester eine rein blaue erhalten, wenn man verfährt wie folgt. Eine kleine Probe festen Formylglutaconsäureesters wird mit einem Tropfen Eisenchloridlösung verrieben. Man bemerkt dabei ein allmähliches Blaufärben der Masse. Setzt man nun eine kleine Menge Alkohol hinzu, so entsteht eine tief rein dunkelblaue Lösung. Die Farbe derselben verwandelt sich aber innerhalb einer Minute in das bekannte blauviolett.

Sezt man zu dieser blauvioletten Lösung einen Tropfen Natriumacetat so schlägt die Farbe in Rot um, um bei weiterem Natriumacetatzusatz völlig zu verschwinden. Diese übrigens bei den Verbindungen mit Eisenchloridreactionen allgemein auftretenden

Farbenerscheinungen sind wahrscheinlich auf die Existenz verschiedener Eisenverbindungen zurückzuführen, in welchen die Chloratome des Eisenchlorids nach einander durch den organischen Esterrest vertreten werden.

$$FeCl_2R; FeClR_2, FeR_3.$$

Vergleiche hierüber *W. Wislicenus.* Vortrag über Tautomerie aus Ahrens Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge Band II. S. 241.

Metallverbindungen des Formylglutaconsäurediaethylesters.

Natriumverbindung.

Wenn man eine frisch bereitete ätherische Lösung des Formylglutaconsäureaethylesters (0,5 g) mit der berechneten Menge Natriumaethylat (0,16 g) in alcoholischer Lösung versetzt, so scheidet sich ein gelblich weisser, krystallinischer Niederschlag ab, der nach dem Absaugen und Trocknen auf Thon ein vollständig beständiges Pulver darstellt.

Die vorgenommene Natriumverbindung ergab folgendes Resultat:

0,0736 g Substanz ergaben 0,0469 Na_2SO_4 oder 0,076 reines Na

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_5Na$	Gefunden
% Na 9,74	10,25

Gegen Eisenchlorid zeigte diese Natriumverbindung des α-Esters ein eigentümliches Verhalten. In Wasser gelöst gab sie eine blaue, allmählich blauviolett werdende Färbung, sowie einen blauen

Niederschlag. In Alcohol gelöst gab sie mit wenig Eisenchlorid eine rote, mit einer grösseren Menge eine blauviolette Reaktion. Ganz analog verhält sich die alcoholische Lösung der α-Kupferverbindung des Formylglutaconsäureesters.

Kaliumverbindung.

Die Kaliumverbindung des Formylglutaconsäureesters lässt sich sehr bequem auf folgende Weise darstellen. Nach den Angaben von *Hantzsch* und *Lehmann*[1]) wird Kalium in absolutem Aether unter Zusatz von soviel Alcohol, dass auf ein Atom Kalium zwei Molecule kommen, zur Lösung gebracht und zu dieser Lösung die berechnete Menge Formylglutaconsäureester in ätherischer Lösung bei 0° hinzugefügt. Es entstand sofort ein hellgelblich weisser Niederschlag der abgesaugt und mit Aether 2—3 mal nachgewaschen wurde. Nach dem Trocknen auf einer Thonplatte, stellte derselbe ein beständiges gelblich weisses Pulver dar.

Eine Kaliumbestimmung ergab ein etwas zu hohes Resultat.

0,2930 Substanz ergaben 0,1036 K_2SO_4 oder 0,0464 K.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_{12}O_5K$	
% K 15,01	15,83

Die wässrige Lösung dieses wie des Natriumsalzes ist gelb gefärbt; ob diese Farbe aber den Alkalisalzen des Formylglutaconsäureesters auch in

[1]) Berichte d. d. chem. Gesellschaft 34, 2521 (1901).

völlig chemisch reinem Zustande eigen ist, muss dahingestellt bleiben. Mit Kupferacetat, gab die wässrige Lösung das bereits beschriebene Kupfersalz des Formylglutaconsäureesters.

Wenn man die alcoholische Lösung des Kaliumsalzes mit Eisenchlorid versetzt, erhält man die blauviolette Reaction, wie sie beim freien Ester beobachtet wird. Etwas anders verhält sich die wässrige Lösung. Sie giebt mit Eisenchlorid eine rein dunkelblaue Färbung und einen ebensolchen krystallinischen Niederschlag einer Ferriverbindung. Dieselöst sich in Alcohol wieder mit blau-violetter Farbe

Nickelverbindung.

Auch mit Magnesium, Zink, Cobalt- und Nickelsalzen entstanden Niederschläge. Von diesen wurde das Nickelsalz näher untersucht. Es ist in Benzol unlöslich; aus heissem Alcohol kann es umkrystallisiert werden. Es ist ein mattgrünes Pulver, welches bei $254-255^0$ schmilzt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1178 g Substanz ergaben 0,1876 CO_2 und 0,0483 H_2O.

0,1172 g Substanz ergaben 0,0122 reines Ni.

	Berechnet:	Gefunden:
für $(C_{10}H_{13}O_5)_2Ni$		
% C	49,48	49,25
% H	5,36	5,16
% Ni	12,16	11,94.

Ammoniumsalz.

In eine Benzollösung des Formylglutaconsäureesters wurde trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Nach wenigen Minuten begann sich ein Niederschlag

abzuscheiden, der sich bei weiterem Einleiten vermehrte. Er besass eine gelblich weisse Farbe und war in Alcohol und Wasser sehr leicht löslich, in Aether dagegen gar nicht. Die alcoholische Lösung giebt die dunkelblauviolette Eisenchloridreaction; die wässrige Lösung mit Kupferacetat glatt die Kupferverbindung des Formylglutaconsäureesters. Es liegt also offenbar das Ammoniumsalz vor. Eigenartig ist das Verhalten desselben gegen heissen Alcohol. Unter starker Ammoniakentwicklung entsteht Trimesinsäureester, weisse Nädelchen vom Smp. 133 °.

Wie auch in anderen zahlreichen Fällen wo sich aus Formylglutaconsäureester Trimesinsäureester bildet, ist auch hier die Umwandlung nicht vollständig.

Aus 1,2 g Ammoniumsalz entstanden 0,355 g Trimesinsäureester.

Isomerieerscheinungen beim Formylglutaconsäureester.

Wenn man den reinen krystallisierten Formylglutaconsäureester in einem offnen Schälchen eine Viertelstunde lang auf den Schmelzpunkt (65—67 °) erhitzt, so erhält man ein schwach gelblich gefärbtes Oel, welches sich in alcoholischer Lösung mit Eisenchlorid intensiv rot färbt. In diesem Oel wurde schon früher ein Isomeres des krystallinischen Formylglutaconsäureesters vermutet [1]). Diese Vermutung rechtfertigt sich schon durch die Beobachtung, dass während des Schmelzens keine Gewichtsabnahme erfolgt. Die Schale mit Substanz wog vor

[1]) Annalen der Chemie 316, 30 (1901).

und nach dem Erhitzen 3,5254 g. Durch die Analyse des Oeles wird die Annahme der Isomerie bewiesen

Dieselbe ergab folgendes Resultat:

0,0584 g ergaben 0,1188 g CO_2 und 0,0334 g H_2O.

	Berechnet: für $C_{10}H_{11}O_5$	Gefunden:
%	C 56,07	55,84
%	H 6,54	6,55.

Dieselbe Erscheinung konnte auch beim Formylglutaconsäuredimethylester beobachtet werden. Eine Probe dieses reinen bereits beschriebenen Körpers der bei 88—89° schmilzt wurde in einem offenen Schälchen zwanzig Minuten lang auf 90° erhitzt Eine Gewichtsabnahme trat hierbei nicht ein. Das Oel zeigte eine intensiv kirschrote Eisenchloridreaction.

Nach einer Analyse ergab sich, dass dasselbe isomer dem festen Formylglutaconsäuredimethylester ist.

0,1321 g Substanz ergaben 0,2494 g CO_2 und 0,0651 g H_2O.

	Berechnet: für $C_8H_{10}O_5$	Gefunden:
%	C 51,6	51,49
%	H 5,4	5,47.

Aus diesen Thatsachen geht mit Sicherheit hervor, dass sowohl der Formylglutaconsäurediaethyl- wie der Dimethylester in zwei Formen existiert, von denen die eine (sie sei als α bezeichnet) krystallinisch ist und in alcoholischer Lösung eine blauviolette Eisenchloridreaction zeigt, während die andere (die β Form) die Consistenz eines sehr zäh-

flüssigen Oeles besitzt und eine rote Eisenchloridreaction zeigt.

Nach einer bereits von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann* gemachten Beobachtung[1]) tritt die rote Eisenchloridreaction auch schon bei sehr kurzem Schmelzen ein und bleibt bestehen, wenn man das Pröbchen langsam erkalten lässt.

Kühlt man jedoch sofort und energisch ab, so tritt die blauviolette Eisenchloridreaction wieder auf. Daraus geht deutlich hervor, dass die Isomerisation von α zu β bei der Schmelztemperatur mit einer grossen aber nicht unendlichen Geschwindigkeit verläuft. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht die Umwandlung sehr viel längere Zeit. Was man an dem allmählichen harzig resp. öligwerden der Krystalle leicht beobachten kann.

Die Geschwindigkeit der Umlagerung bei gewöhnlicher Temperatur scheint zunächst bei Aethylester grösser zu sein als beim Methylester; indem der Erstere beim Stehen an der Luft schon nach ungefähr zwei Tagen durch Klebrigwerden der Krystalle den Beginn einer Umwandlung in die ölige Form verrät, während der letztere erst nach fünf bis sechs Tagen, oft auch erst nach viel längerer Zeit diese Erscheinung zeigt. Dies kann aber gut mit dem höheren Schmelzpunkt des Methylesters zusammenhängen. Das Verhalten der Lösungen lässt eher auf eine grössere Reactionsgeschwindigkeit bei Letzterem schliessen.

[1]) Annalen der Chemie 316, 30, 40. (1901).

Was nun die Constitution der beiden Formen betrifft, so deutet die Eisenchloridreaction bei beiden auf die Enolform hin. Man könnte also versucht sein geometrische Isomerie anzunehmen. Von geometrisch isomeren Formen des Formylglutaconsäureesters sind aber wegen der zwei Doppelbindungen nicht weniger als vier möglich. Andrerseits ist aber auch nicht ausgeschlossen, dass zwei strukturverschiedene Enolformen existieren, von denen übrigens die zweite ebenso wie die Erste wieder vier geometrisch Isomere zulässt. Es ist bei dieser Fülle von Möglichkeiten natürlich sehr schwer eine Entscheidung herbeizuführen, umsomehr, als die von mir beobachtete β-Form selbst sehr veränderlich ist, und abgesehen von Trimesinsäureester keine krystallinischen Derivate mehr liefert. Sie verhielt sich bei allen Versuchen wie ein Gemisch schwer von einander zu trennender Substanzen.

Rückumwandlung des β-Formylglutaconsäureesters in die α-Form.

Durch Natriumäthylat wie auch durch Kupferacetat lässt sich die frisch dargestellte ölige β-Form des Formylglutaconsäureesters wieder in α-Form zurückverwandeln. Die Umwandlung war jedoch nicht vollständig. 1,6 g der durch Schmelzen erhaltenen öligen β-Form wurde in Aether gelöst und die berechnete Menge Natriumaethylat 0,51 g in alcoholischer Lösung hinzugefügt. Es entstand ein gelb-roter Niederschlag, der aus einem sehr hygroskopischen in Alcohol und Wasser sehr leicht löslichen Natriumsalz bestand. Aus der alcoholischen Lösung

liess sich dasselbe durch Aether wieder ausfällen. Aus demselben wurde beim Zersetzten mit Säuren und Ausäthern der α-Ester in Form von rhombischen Krystallen erhalten, die durch etwas ölige Verunreinigung schmierig waren, die sich jedoch durch ihren Schmelzpunkt 65 - 66° sowie auch die blauviolette Eisenchloridreaction hinreichend characterisierten. Die Ausbeute betrug 0,44 g, dies entspricht 27 % der Theorie. Es hatte sich also nur wenig über ein Viertel der β-Form in die α Form zurückverwandeln lassen.

Die gelb-rote Farbe und die Zerfliesslichkeit der aus der β-Form gewonnenen Natriumverbindung deutet darauf hin, dass neben der zurückgebildeten Natriumverbindung des α-Esters, die, wie oben erwähnt, fast farblos und nicht hygroscopisch ist, eine selbständige Natriumverbindung der β-Form existiert, welche möglicherweise wieder ein Gemisch verschiedener Formen ist.

Ein ähnliches Resultat ergab sich als die ätherische Lösung des β-Esters mit Kupferacetat geschüttelt wurde. Es konnte gleichfalls die Kupferverbindung des α-Esters mit dem Smp 165° erhalten werden, jedoch auch nur in verhältnismässig geringer Ausbeute.

Sehr charakteristisch ist auch das Verhalten der Kaliumverbindung des β-Esters, welche in ganz analoger Weise wie die Kaliumverbindung des α-Esters dargestellt wurde. Sie fällt aus der wenig Alcohol enthaltenden ätherischen Lösung als ein orange bis tief rot gefärbter krystallinischer Niederschlag aus. Zur Analyse eignet er sich nicht, da

er an der Luft sofort zerfliesst. Durch Ansäuern und Ausäthern erhält man wieder ein Oel, welches eine rein rote Eisenchloridreaction giebt. Es scheint also, als ob diese Kaliumverbindung weniger Kaliumverbindung der α-Form enthielte als die Natriumverbindung.

Ein anderer Teil der Kaliumverbindung wurde ebenfalls in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether ausgeschüttelt. Als nun die ätherische Lösung mit wässriger Kupferacetatlösung geschüttelt wurde, schied sich eine dunkelgrüne schleimige Kupferverbindung in der wässrigen Schicht aus. Sie ist in Alcohol ziemlich schwer löslich und giebt mit Eisenchlorid eine schmutzige Rotfärbung. Sie muss also wohl als die Kupferverbindung der β-Form btrachtet werden. Als versucht wurde sie abzufiltrieren, zeigte sich eine eigentümliche Erscheinung, indem neben der schleimigen, dunkelgrünen, auch gelb-grüne krystallinische Kupferverbindung auftrat. Letztere löste sich in Benzol, worin die β-Kupferverbindung unlöslich ist.

Auch diese Erscheinungen lassen sich am Besten erklären, wenn man annimmt, dass die β-Verbindung ein Gemisch verschiedener Formen ist, von denen nur eine oder einige wenige sich in α-Ester zurückverwandeln können.

Eine Kaliumverbindung des β-Esters, die längere Zeit unter Aether gestanden hatte, hatte sich im Lauf von acht Tagen entschieden heller gefärbt und gab beim Ansäuern und Ausäthern ein Oel mit blauvioletter Eisenchloridreaction. Eine Um-

wandlung hatte also offenbar nach längerem Stehen der β-Kaliumverbindung stattgefunden.

Einwirkung der Lösungsmittel auf den Formylglutaconsäureester.

Die Lösungsmittel haben einen wesentlichen Einfluss auf die Umlagerung des Formylglutaconsäureesters.

A. Benzol.

Das Benzol ist früher geradezu als ein Conservierungsmittel der krystallinischen α-Form des Formylglutaconsäureesters bezeichnet worden [1]). Dies ist wohl berechtigt, da eine 1 ½ Jahre alte Benzollösung noch die intensive blauviolette Eisenchloridreaction gezeigt hatte und beim Verdunsten die Krystalle des Formylglutaconsäureesters in reinem Zustande hinterliess. Absolut ist diese erhaltende Wirkung indessen nicht. Dieselbe Lösung ist inzwischen abermals anderthalb Jahre älter geworden und zeigt nunmehr die rote Eisenchloridreaction; (ausserdem hat sie einige wenige körnige Kryställchen abgesetzt, die bei 98—99° schmolzen und keine Eisenchloridreaction zeigten.) Beim Verdunsten hinterlässt die Lösung ölig schmierige Krystalle, die sich nach dem Umkrystallisieren durch ihren Schmelzpunkt 133° als Trimesinsäuretriaethylester charakterisieren.

Beim Formylglutaconsäuredimethylester und dessen isomerem Oele vermag zwar Benzol sowohl

[1]) Annalen der Chemie 316, 30 (1901.)

die Umwandlung der α in β Form, als auch die Umwandlung beider zu Trimesinsäuretrimethylester bedeutend zu verlangsamen, ein Conservierungsmittel, wie für den Aethylester ist es indessen nicht.

Es zeigt sich also, dass auch Benzol die Umwandlung in die β-Form, der der gewöhnliche Formylglutaconsäureester stets zustrebt, nicht ganz aufzuhalten vermag, indessen verzögert es die Isomerisation in auffallend starkem Masse.

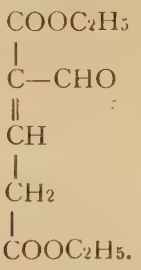
B. Aether.

Sehr viel rascher verläuft diese Umlagerung in Aether. Eine etwa 2%tige Lösung zeigte schon nach zwei Tagen an Stelle der ursprünglich blauvioletten, die rote Eisenchloridreaction. Bei weiterem Stehen behielt es diese rote Reaction, ohne dass sich aus der Lösung Krystalle von Trimesinsäureester ausgeschieden hätten. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb die β-Form.

C. Methylalcohol.

Wieder anders ist das Verhalten des Methylalcohols. Eine 2½%tige Lösung zeigte schon nach wenigen Stunden eine Abschwächung der blauvioletten Eisenchloridreaction, und nach wenigen d. h. vier Tagen war dieselbe fast verschwunden. Dagegen trat die rote Eisenchloridreaction in diesem Falle nicht auf. Nach dem Abdunsten des Methylalcohols hinterblieb ein zähflüssiges Oel, das nunmehr die rote Eisenchloridreaction zeigte. Dieses Oel scheint noch isomer dem Formylglutaconsäureester zu sein, jedoch gaben die Analysen ein bis

zwei Prozent zu wenig Kohlenstoff. Der Methylalcohol hat also auf die Umlagerung einen besonderen Einfluss, er führt den Ester in eine Form über, die keine Eisenchloridreaction zeigte, und es liegt nahe hierin die Aldoform zu vermuten.



Diese Form ist aber nur bei Gegenwart von Methylalcohol beständig, wird derselbe verdunstet, so werwandelt sie sich in die auch beim Erhitzen oder in anderen Lösungsmitteln entstehende β-Form.

Von Wichtigkeit ist auch die Beobachtung, dass, wenn man dieses Oel in Benzol löst, keine Umwandlung rückwärts in die α-Form erfolgt.

Gegen den Formylglutaconsäuredimethylester verhält sich der Methylalcohol noch eigenartiger. Eine 2 % tige Lösung zeigte zwar Anfangs dieselben Erscheinungen wie der Aethylester, Abschwächung und Verschwinden der Eisenchloridreaction, jedoch war dieser Prozess schon nach zwei Tagen beendet. Sofort wurde der Methylalcohol in einem trocknen Luftstrom abgesaugt. Es hinterblieben die reinen Krystalle von Trimesinsäureester nicht wie beim Aethylester, wo hauptsächlich dessen β-Form entsteht. Auf diese Weise konnten aus 0,5 g des reinen Formylglutaconsäuredimethylesters

0,41 g Trimesinsäuretrimethylester oder 90% der Theorie gewonnen werden.

In der gleichen Weise wie die festen Ester wurden auch deren isomere Oele, die durch Schmelzen der α-Form gewonnen waren, mit Methylalcohol behandelt. Auch sie zeigten genau das gleiche Verhalten. Bei der β-Form des Aethylesters war die rote Eisenchloridreaction erst nach vier Tagen, bei der β-Form des Methylesters schon nach zwei Tagen verschwunden. Aber auch darin glichen sie sich, dass beim Abdunsten des Methylalcohols beim Aethylester nur geringe Mengen von Trimesinsäuretriaethylester sich gebildet hatten, während sich der Methylester fast vollständig in Trimesinsäuretrimethylester verwandelt hatte. Demnach scheint die β-Form des Methylesters viel einheitlicher gestaltet zu sein, als die des Aethylesters.

Entstehung des Trimesinsäuretriaethylesters.

Von *Bindemann* ist bereits angegeben worden, dass sich auf verschiedene Weise aus dem Formylglutaconsäureester Trimesinsäureester bildet. Er ist ein Produkt, welches beim Arbeiten mit Formylessigester und Formylglutaconsäureester geradezu unvermeidlich ist. Ein neuer Beleg hiefür ist die Entstehung dieses Körpers aus dem Ammoniumsalz wie sie oben erwähnt ist. Dabei ist es auffallend, dass die Ausbeute meist nicht auch nur annähernd quantitativ ist. Bei der Umwandlung ist ferner beobachtet worden, dass er sich nie direkt aus der α-Form bildet, sondern dass diese erst in die β-Form übergehen muss, von welcher bereits erwähnt wurde,

dass sie sich wie ein Gemisch mehrerer isomerer Formen verhält. Es ist deshalb reichlich Grund zu der Annahme vorhanden, dass der Trimesinsäureester sich nur aus einer oder wenigen der vorhandenen isomeren Formen zu bilden vermag. Die Umwandlung ist überdies nicht einfach, da sich nur aus drei Molekulen Formylglutaconsäureester zwei Molekule Trimesinsäureester bilden können [1])-

$$3C_{10}H_{14}O_5 = 2C_{15}H_{18}O_6 + 3H_2O.$$

Entstehung des Trimesinsäuretrimethylesters.

15 g Natriumformylessigsäuredimethylester wurden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und am Rückflusskühler mehrere Stunden gekocht. Dabei entstand Kohlensäure und etwas Aldehyd, der sich sofort durch seinen Geruch kennzeichnete. Derselbe wurde in kalten Aether geleitet und mit trockenem Ammoniakgas ausgefällt.

In der Schwefelsäure bleibt die Hauptmenge der Reactionsprodukte in Form von Oelen zurück, die beim Erkalten grösstenteils erstarren. Dieselben wurden in heissem Alcohol gelöst, aus dem beim Abkühlen Krystalle von Trimesinsäuretrimethylester herauskamen, wie der Smp. von 143° bewies.

Auf diese Weise wurden aus obengenannter Menge Natriumverbindung 2,45 gr reiner Trimesinsäuretrimethylester gewonnen. Ein weit ausgiebigeres Verfahren ist ja schon früher beim Behandeln des Formylglutaconsäuredimethylesters oder dessen isomerem Oele mit Methylalcohol angegeben.

[1]) Annalen der Chemie 316, 22—23 (1901).

Untersuchung des Verhaltens der Isomeren des Formylglutaconsäureesters.

Zur Untersuchung der in Vorstehendem beschriebenen Isomerie wurden eine Reihe von Reactionen in gleicher Weise sowohl bei der α wie bei der β-Form durchgeführt.

Fast ausnahmslos zeigte sich dabei, dass aus der öligen β-Form keine krystallinischen Derivate zu erhalten waren.

Hierbei sei zunächst auf die später noch genau beschriebene Einwirkung von Phenylhydrazin hingewiesen, wobei die α-Formen schön krystallisierende Pyrazolderivate lieferten, während die β-Formen nur zähölige Verbindungen gaben, aus denen nur Trimesinsäureester zu gewinnen war.

Anders ist das Verhalten gegen Phenylisocyanat. Aequimolekulare Menge sowohl der α wie der β-Form mit Phenylisocyanat wurden in zugeschmolzenen Röhren stehen gelassen. In kurzer Zeit war der feste Ester verflüssigt. Nach vierundzwanzigstündigem Stehen schieden sich in den Flüssigkeiten Crystalle ab. Als auch nach acht Tagen eine weitere Veränderung nicht mehr wahrgenommen werden konnte, wurden die Röhren geöffnet, wobei der Geruch des Phenylisocyanats noch deutlich merkbar war. Die Crystalle wurden durch Absaugen von dem überschüssigen Oele befreit und erwiesen sich als Diphenylharnstoff Schmp. 235°. Die Oele gaben keine Eisenchloridreaction. Offenbar ist durch die Einwirkung des Phenylisocyanats eine Condensation eingetreten, wobei das austretende Wasser die Bildung von Diphenylharnstoff veranlasste.

Aehnlich wie gegen Phenylisocyanat ist das Verhalten der α wie der β-Form des Formylglutaconsäureesters gegen Phenylsemicarbacid. Aequimolekulare Mengen α und β-Ester mit Phenylsemicarbacid wurden in Alcohol gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, bis die blauviolette resp. rote Eisenchloridreaction verschwunden war. Nach dem Abdunsten des Alcohols blieb ein schmieriger Crystallbrei zurück; nach dem Umkrystallisieren aus heissem Alcohol erwiesen sich die Crystalle als Trimesinsäureester.

Gewichtsveränderung des Formylglutaconsäureesters beim Stehen im Exsiccator.

Es ist nachgewiesen worden, dass die Umwandlung des α-Formylglutaconsäureesters in die β-Form beim Schmelzen eine reine Isomerisation ist und ohne Gewichtsveränderung verläuft. Dagegen muss der Uebergang der β-Form oder eines Teils des die β-Form zusammensetzenden Gemisches in Trimesinsäureester mit einer Gewichtsabnahme (Wasserverlust) verbunden sein, der nach der Theorie 8,4 % beträgt. Man kann also durch Wägung den Eintritt der Trimesinsäureesterbildung erkennen und verfolgen. Zu diesem Zwecke wurden die in nachstehender Tabelle verzeichneten Versuche unternommen, indem Proben im Exsiccator aufbewahrt und von Zeit zu Zeit gewogen wurden.

Frisch geschmolzener Formylglutaconsäurediaethylester.	Brutto	Netto	Abnahme	Tage	Abnahme pro Tag	%	Bemerkungen
28. Mai 1902	13,5420	0.8912					
2. Juni „	13,5262		0,0158	5	0,0032		
16. „ „	13,5180		0,0082	14	0,0006		
3. Juli „	13,5155		0,0035	17	0,0002		Oel mit wenig
14. „ „	13,5154		0,0001	11	0.0001	3,1	Crystallen.
Aethylester aus der Kaliumverbindung krystallisiert							
25. Mai 1902	4,8818	0,3277					
28. „	4,8811		0,0007	3	0 0002		schmierigwerden der Crystalle
30. „	4,8807		0,0004	2	0,0002		fast ganz ölig
2. Juni 1902	keine Veränderung						ganz flüssig ohne Abnahme
16. „ „	4,8806		0,0001	14	0,0000		
3. „ „	4,8502		0,0304	17	0.0018		Oel
14. „ „	4,8461		0,0041	11	0,0003	10,8	

Versuch I.

Beim Aethylester zeigt sich ein ganz charakteristisches Verhalten. Ist er durch Schmelzen isomerisiert, so nimmt er schon in den ersten fünf Tagen beträchtlich ab, und wird dann auf etwa vier Wochen konstant (Gesammtabnahme: 3,1%).

Versuch II.

Beobachtet man aber den crystallisierten α-Ester, so bemerkt man eine allmählige Verflüssigung ohne

wesentliche Gewichtsabnahme; erst nach Wochen tritt dieselbe dann ein, um sich in ähnlicher Weise zu vollenden wie beim geschmolzenen Ester (Gesammtabnahme: 10,8 %).

Die Verschiedenheit in der Gesammtabnahme zeigt wieder die Compliciertheit der Umwandlung. Beim Schmelzen wird ein anderes Gemisch gebildet, das weniger zur Condensation geneigte Formen enthält, als bei dem von selbst zerflossenen Ester.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Formylglutaconsäureester.

Nach den Beobachtungen von *W. Wislicenus* und *W. Bindemann* [1]) entsteht bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den festen Formylglutaconsäureester in ätherischer Lösung ein Niederschlag mikroskopisch kleiner verfilzter Nädelchen, die anfangs bei 70° bei längerem Stehen oder nach dem Umkrystallisieren bei 89—90° schmelzen. Es lag nahe in ihnen das Phenylhydrazinsalz und Hydrazon des Formylglutaconsäureesters zu vermuten. Jedoch hegte auch *Bindemann* Zweifel an der Hydrazonnatur dieser Verbindung, da sie sich unzersetzt destillieren liess.

Bei der näheren Untersuchung stellte sich nun heraus, dass das Phenylhydrazin auf den Formylglutaconsäureester unter Bildung eines Pyrazolcarbonsäureesters eingewirkt hat,

$C_{10}H_{14}O_5 + C_6H_8N_2 = C_{16}H_{18}O_4N_2 + H_2O + H_2$

analog dem Verhalten des Benzalacetessigesters.

[1]) Dissertation von W. Bindemann S. 43. Würzburg, 1898.

Eine Trennung der beiden bei 70° resp. 89—90° schmelzenden Körper liess sich nicht herbeiführen, in Folge des überaus leichten Ueberganges des ersten in den zweiten. Beide gaben die *Knorr*'sche Pyrazolinreaction.[1]) Nach der Reduction der Substanz mit Natrium in Alcohol, gab dieselbe in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumdichromat eine intensive Blaufärbung.

Zur Darstellung eignet sich am besten folgendes Verfahren: Die Kupferverbindung des Formylglutaconsäureesters wird mit verdünnter Schwefelsäure und Aether geschüttelt, bis sie vollständig zersetzt ist. Nach dem Abheben der ätherischen Schicht wird dieselbe mit der berechneten Menge Phenylhydrazin (ein Molekül) versetzt. In einer Kältemischung schied sich bald ein weisser Crystallbrei verfilzter Nädelchen aus. Bei verschiedenen Darstellungen differierte der Smp. zwischen 70° und 79°. Nach häufigem Umcrystallisieren aus wenig Alcohol erhält man schöne prismatische Cryställchen die den konstanten Schmelzpunkt 89—90° haben. In den üblichen organischen Lösungsmitteln sind sie leicht löslich. Bei einem Druck von 15 mm destilliert der Körper bei 230—235° ohne Veränderung oder Zersetzung.

Die Analyse eines dreimal umcrystallisierten Präparats ergab folgendes Resultat:

0,1145 gr Substanz ergaben 0,2679 gr CO_2 und 0,0604 gr H_2O.

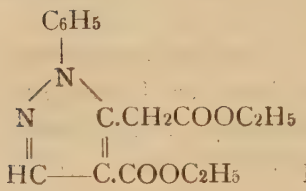
0,1324 gr Substanz ergaben bei 16,5° und 740 mm 13,2 ccm N.

[1]) Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 26, 100 (1893).

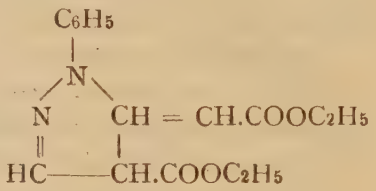
Berechnet:		Gefunden:
für $C_{16}H_{18}O_4O_2$		
% C	63,77	63,81
% H	5,96	5,86
% N	9,27	9,35

Von den möglichen Constitutionsformeln

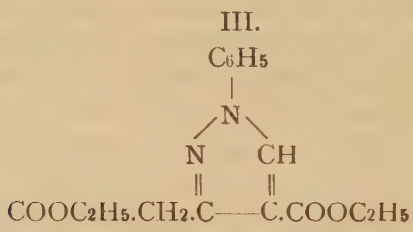
I.



II.



III.



stehen I. und II. in einem Tautomerieverhältnis zu einander, jedoch besitzt wohl I. die grösste Wahrscheinlichkeit.

Demnach ist der Körper 1-Phenylpyrazolessig-4-carbonsäurediaethylester.

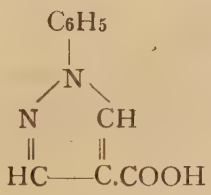
Verseifung des Phenylpyrazoldicarbonsäureester.

0,5 gr des nach obigem Verfahren erhaltenen 1 - Phenylpyrazolessig - 4 - carbonsäurediaethylesters wurden mit der berechneten Menge Natronlauge (4 Mol.) durch einstündiges Erhitzen am Rückflusskühler verseift. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Hierbei

enstand ein Niederschlag von mikroskopisch feinen Nädelchen. Die Ausbeute betrug 0,210 gr. Am leichtesten lösten sich die Crystalle in Alcohol und Eisessig, schwerer in Aether und erst nach längerem Erhitzen am Rückflusskühler in Benzol und Wasser.

Der Schmelzpunkt des nicht gereinigten Präparats lag zwischen 217 —219°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren stieg derselbe auf 219—220°.

Merkwürdiger Weise führte diese Verseifung die auf verschiedene Arten ausgeführt wurde, nie zu einer Dicarbonsäure, sondern zu der schon *Knorr* und *Laubmann*,[1]) *Balbiano* und *Marchetti*[2]) sowie *Claisen*[3] bekannten 1-Phenylpyrazol-4-monocarbonsäure.



Mit grossen Schwierigkeiten war es verknüpft diese Säure bei der Fällung direct oder durch Umcrystallisieren rein zu erhalten.

Die aus Alcohol, Wasser oder Aether umcrystallisierten Präparate zeigten stets einen zu geringen Kohlenstoffgehalt. Die reine Säure liess sich darstellen, indem wir 0,5 gr derselben, die vorher zweimal aus Wasser umcrystallisiert war in 3 ccm kochendem Eisessig lösten. Der beim Abkühlen entstehende

---

[1]) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. 22. 180 (1889).

[2]) Gazz. chim. 23 [i], 490 (1863).

[3]) Annalen der Chemie 295. 319 (1897).

Crystallbrei wurde scharf abgesaugt, und die Crystalle nochmals in wenig Eisessig gelöst. Beim Verdünnen mit Wasser fiel sodann die reine Säure aus.

Aus Alcohol, Wasser oder Aether umcrystallisiert.

I. 0,0582 gr Substanz ergaben 0,1336 CO_2 und 0,0228 H_2O

II. 0,0708 gr „ „ 0,1622 CO_2 „ 0,0264 H_2O

III. 0,0458 gr „ „ bei 17,5° und 763 mm 5,7 ccm N.

Berechnet:		Gefunden:		
für $C_{10}H_8O_2N_2$		I.	II.	III.
% C	63,83	62,59	62,47	—
% H	4,26	4,35	4,24	—
% N	14,89	—	—	14,50

Aus Eisessig nach obigem Verfahren.

I. 0,0968 gr Substanz ergaben 0,2237 CO_2 und 0,0376 H_2O

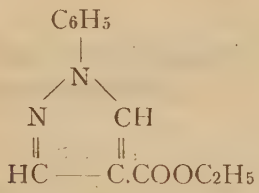
II. 0,1854 gr „ „ 0,4316 CO_2 „ 0,0719 H_2O

III. 0,1465 gr „ „ bei 21° und 747,5 mm 19,1 ccm N.

Berechnet:		Gefunden:		
für $C_{10}H_8O_2N_2$		I.	II.	III.
% C	63,83	63,02	63,50	—
% H	426	4,31	4,30	—
% N	14,89	—	—	14,67

Zur weiteren Identificierung der durch Verseifung entstandenen 1-Phenylpyrazol-4-monocarbonsäure wurde der von *W. Wislicenus* näher beschriebene Aethylester der Säure hergestellt. In die alcoholische Lösung der Säure wurde trockenes Salz-

säuregas eingeleitet. Nach dem Auswaschen mit Sodalösung und Aufnehmen in Aether, blieben nach dessen Verdunsten und nach einmaligem Umcrystallisieren weisse Nädelchen zurück, die den für den 1-Phenylpyrazol-4-monocarbonsäureaethyester



bekannten Schmelzpunkt von 96—97° besassen.

Dass bei der Verseifung eine Abspaltung des Restes $CH_2COOC_2H_5$ eintritt, zeigt sich daran, dass eine allerdings nicht isolierbare Säure als Nebenproduct entstanden war.

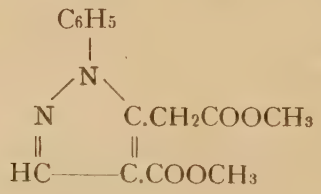
Hierbei wurde in der Weise verfahren, dass die Natronlauge mit Schwefelsäure genau neutralisiert war, was sich mit Congopapier leicht nachweisen liess.

Trotzdem reagierte nach dem Abfiltrieren der 1-Phenylpyrazol-4-monocarbonsäure die Mutterlauge noch sauer. Ein Teil derselben wurde der Destillation unterworfen. Das Destillat, das immer noch sauer reagierte, wurde mit $^1/_{10}$ n Natriumcarbonatlösung titriert, wozu 2,4 resp. 1,3 ccm gebraucht wurden. Ein anderer Teil wurde zur Trockene eingedampft. Die Schmelzpunkte bei verschiedenen Versuchen waren 112° und 174°. Eine Probe des Verdampfungsrückstandes gab mit Eisenchlorid und Ammon eine rotbraune Färbung. Sublimatlösung wurde beim Erwärmen reduciert.

Ebensowenig wie die Verseifung führten andere Versuche, wie die Einwirkung eines zweiten Moleküls Phenylhydrazin, oder Brom, oder Salzsäuregas, oder Ammoniak zum gewünschten Ziel. Auf die Constitutionsbestimmung musste verzichtet werden.

Einwirken von Phenylhydrazin auf den Formylglutaconsäuredimethylester.

Lässt man aequimolekulare Mengen Formylglutaconsäuredimethylester und Phenylhydrazin in ätherischer Lösung aufeinander einwirken, so fallen beim Abkühlen allmählich gelblichweisse Crystalle aus. Nach dreimaligem Umcrystallisieren aus Methylalcohol zeigten dieselben den Schmelzpunkt 138—139° nachdem vorher die Masse zusammengesintert ist. Analog dem Aethylester gab auch dieser Körper die *Knorr*'sche „Pyrazolinreaction". Es ist also auch hier nicht das Hydrazon des Formylglutaconsäuredimethylesters wie *Bindemann* annahm,[1]) sondern der 1-Phenylpyrazolessig-4-monocarbonsäuredimethylester



entstanden.

[1]) Dissertation von W. Bindemann, S. 56. Würzburg (1898).

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1476 gr Substanz ergaben 0,3289 CO_2 und 0,0674 H_2O

0,1222 gr „ „ bei 22° und 759 mm 11,2 ccm N.

Berechnet: für $C_{14}H_{14}O_4N_2$	Gefunden:
% C 61,29	60,84
% H 5,14	5,07
% N 10,21	10,39

Bei der Verseifung gab dieser Dicarbonsäuredimethylester die 1-Phenylpyrazol-4-monocarbonsäure vom Smp. 219—220°.

Bei längerem Erhitzen im Trockenofen auf 75° erhielt ich einen Körper der aus Methylalcohol in schönen weissen Prismen crystallisiert und einen um 10° niedrigeren Schmelzpunkt hatte. Derselbe lag bei 128—129°. Wie die folgende Analyse zeigt, entsteht auch in diesem Falle, der von *Bindemann* bereits aus dem Formylessigesterphenylhydrazon beim Destillieren direkt erhaltene 1-Phenylpyrazol-4-carbonsäuremethylester.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1465 gr Substanz ergaben 0,3506 CO_2 und 0,066 H_2O

0,1803 gr „ „ bei 17° und 760 mm 21,7 ccm N.

Berechnet: für $C_{11}H_{10}O_2N_2$	Gefunden:
% C 65,35	65,25
% H 4,95	5,02
% N 13,86	13,97

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die isomeren Oele des Formylglutaconsäurediaethyl- und dimethylester.

Aequimolekulare Mengen der β-Formen und Phenylhydrazin wurden teils direkt, teils in ätherischer Lösung aufeinander einwirken lassen. Im ersten Falle eine zähe, schmierige Masse, im zweiten eine gelbe Lösung, die durch verdünnte Schwefelsäure und Wasser von dem überschüssigen Phenylhydrazin befreit wurden. In Kältemischung gebracht, schieden sich keine Crystalle ab. Eine Eisenchloridreaction war nicht mehr nachzuweisen. Bei der Destillation im Vakuum trat starke Zersetzung ein, sodass auch auf diese Weise kein crystallinisches Produkt zu erhalten war.

Die ätherische Lösung mit trockenem Chlorwasserstoffgas behandelt, gab nach dem Abfiltrieren und Abdunsten des Aethers schöne Crystallnadeln, die sich jedoch bei näherer Untersuchung als Trimesinsäuretriaethyl- bezw. trimethylester erwiesen.

Lebenslauf.

Ich, Paul Wilhelm Hesse, Sohn des Amtsgerichtsrates Adolf Hesse und der Marie Hesse geb. Dietrich von Breslau, bin am 11. April 1874 in Breslau geboren. Meine Confession ist die protestantische. Vom Jahre 1884 bis 1891 besuchte ich das Johannes Gymnasium zu Breslau, welches ich nach Erreichung der Obersecunda verliess, um Apotheker zu werden. Oktober 1897 bezog ich die Universität Breslau, studierte 3 Semester Pharmacie und absolvierte das Staatsexamen mit Note I. Im Sommer-Semester 1899 setzte ich in Würzburg meine Studien fort und zwar mit dem Hauptfach Chemie, woselbst ich unter Leitung des Herrn Professor Dr. W. Wislicenus arbeitete.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen bezw. Praktica in Breslau der Herren Professoren: Meyer, Pax, Poleck,

in Würzburg der Herren Professoren: Hantzsch, Medicus, Reitzenstein, Röntgen, Tafel, Wien, Wislicenus.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sage ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.